世界知的所有権機関 事 務 局 際

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08J 5/18, C08L 67/02, 23/02, B32B 27/36, 27/32, 27/30

(11) 国際公開番号

WO97/24395

(43) 国際公開日

1997年7月10日(10.07.97)

(21) 国際出願番号

PCT/JP96/03812

A1

(22) 国際出願日

1996年12月26日(26.12.96)

(30) 優先権データ

特願平7/344228

1995年12月28日(28.12.95)

JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, (81) 指定国

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)

グンゼ株式会社(GUNZE LIMITED)[JP/JP]

〒623 京都府綾部市青野町膳所1番地 Kyoto, (JP)

大日本印刷株式会社

(DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.)[JP/JP]

〒162 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

若井睦巳(WAKAI, Mutsumi)[JP/JP]

古川裕之(FURUKAWA, Hiroyuki)[JP/JP]

〒524 滋賀県守山市森川原町163番地

グンゼ株式会社 滋賀研究所内 Shiga, (JP)

井上 功(INOUE, Isao)[JP/JP]

小口 清(OGUCHI, Kiyoshi)[JP/JP]

〒162 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号

大日本印刷株式会社内 Tokyo, (JP)

(74) 代理人

弁理士 三枝英二,外(SAEGUSA, Eiji et al.)

〒541 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1

北浜TNKビル Osaka, (JP)

FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

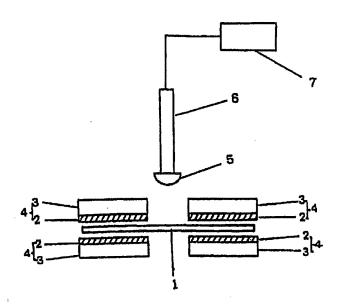
添付公開書類

国際調査報告書

請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公 開される。

(54)Title: EASY-TO-BREAK-THROUGH FILM

(54)発明の名称 易突き破り性フィルム

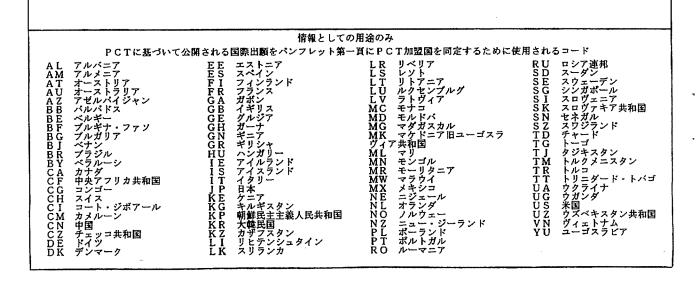


(57) Abstract

An easy-to-break-through film comprising as the essential component a composition comprising about 97 to 60 wt.% polyester and about 3 to 40 wt.% polyolefin.

(57) 要約

本発明は、ポリエステル系重合体 9 7 ~ 6 0 重量 %程度、ポリオレフィン系重合体 3 ~ 4 0 重量 %程度からなる組成物を必須成分とする易突き破り性フィルムを提供する。



明細書 易突き破り性フィルム

技術分野

本発明は、例えば医薬品、食品等のプレススルーパッ 5 ク(以下「PTP」と略す)やブリスターパックの際の 蓋材として好適に使用できる易突き破り性フィルムに関 する。

背景技術

従来より、例えば医薬品、食品等のPTP及びブリス 10 ターパック等に使用される蓋材としては、易突き破り性、 ガスバリヤー性、耐水蒸気透過性に優れたアルミニウム 箔(以下「アルミ箔」と略す)が多用されている。

また、底材には、ポリ塩化ビニル系重合体(PVC)、 ポリプロピレン系重合体(PP)、ポリ塩化ビニリデン 系重合体 (PVDC)、ポリエステル系重合体 (PET)、 環状ポリオレフィン系共重合体(COC)、ポリエチレ ン系重合体(PE)等のプラスチック単層シート若しく はこれらを多層に積層してなるシートを、例えば真空成 形したブリスターシートが用いられている。 20

しかしながら、蓋材としてのアルミ箔は、例えば突き 破られ使用済みのアルミ箔が付着した状態のPTP等を 廃棄物として焼却処理する場合、焼却されずに残る傾向がある。アルミ箔が灰になるまで焼却するにはかなり高温で焼却することが必要であり、そのために焼却炉を傷め、焼却炉等の耐用年数を短くする問題がある。また、底材と分離して分別回収するには多大な労力を要し、物理的に困難である。

5

10

さらに、医療機関(病院等)から出る薬品等の包装容器、例えばPTP等をはじめとする廃棄物は環境を汚染する問題があり、病院自身で処理するか、処理業者に委託することが求められている。

そのために、PTP、ブリスターパック等の蓋材は、 PTP、ブリスターパック底材と同じ条件(焼却炉を傷めない温度)で焼却できる素材で成形されることが求められている。

15 このような状況に基づき、近年医薬品、食品等のPTPやブリスターパック等の蓋材としてアルミ箔に代わる各種のプラスチックや紙等からなるものが使用されている。例えばプラスチック樹脂に多量の無機質フィラーを配合させることによってフィルムの強度を低下させ、易突き破り性を付与せしめたプラスチックフィルムからなる蓋材、又はプラスチックフィルムを少なくとも一方向に高延伸することによって生じる配向性を利用して易突

15

20

き破り性を付与せしめたプラスチックフィルムからなる 蓋材等が使用されている。あるいは、グラシン紙等の紙 を用いた蓋材も一部使用されている。

しかしながら、多量のフィラーを配合したフィルムからなる蓋材は、蓋を突き破り開封すると、無機質フィラーが飛散し、薬品等に混入したり、あるいは食品等に付着する等の問題がある。また前記の如く延伸されたフィルムの配向性を利用して易突き破り性を付与せしめたフィルムからなる蓋材は、方向性があるために被包装物によっては取り出しにくい等の問題があった。さらに、グラシン紙等の紙からなる蓋材は耐水蒸気バリヤー性が著しく劣る欠点があった。

本発明は、上記のような状況に鑑みなされたものである。本発明の目的は、アルミ箔に匹敵しうる易突き破り性を有し、ガスバリヤー性、耐水蒸気透過性に優れ、焼却処理しても焼却炉を傷めるおそれがない易突き破り性フィルムを提供することにある。さらに他の目的は、例えばPTP、ブリスターパック等の蓋材に好適な易突き破り性フィルムを提供することにある。

図面の簡単な説明

図1は、グンゼ式突き破り強度測定装置の概略断面図を示す。

20

発明の開示

本発明の特徴は、ポリエステル系重合体 9 7~6 0 重量%程度、ポリオレフィン系重合体 3~4 0 重量%程度 からなる組成物を必須成分とする単層及び積層構成の易 突き破り性フィルムを提供することにある。

該易突き破り性フィルムは、ポリエステル系重合体 9 7~60重量%程度とポリオレフィン系重合体 3~40 重量%程度からなる組成物のみから構成されていてもよく、易突き破り性を損なわない範囲で他の成分をさらに配合してもよい。前記易突き破り性フィルム中の前記組成物の配合割合は、通常10重量%程度以上、好ましくは70重量%程度以上、特に好ましくは90重量%程度以上である。

本発明に係るポリエステル系重合体としては、例えば ジカルボン酸を必須成分とする酸成分とジオール成分と を重縮合して得られるポリエステル系重合体が挙げられ る。

ここで、ジカルボン酸成分としては、例えば脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸 及びこれらの混合物を挙げることができる。具体的には、脂肪族ジカルボン酸としてはアジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸及び前記の脂肪族ジカルボン酸等

の誘導体(例えば3-メチルアジピン酸)が、芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及び前記の芳香族ジカルボン酸等の誘導体(例えば2,5-ジメチルテレフタル酸、4-メチルテレフタル酸)等が、脂環式ジカルボン酸としてシクロヘキサンジカルボン酸、その誘導体(例えば1,1-シクロヘキサン二酢酸)等がそれぞれ例示できる。

また、ジオール成分としては、例えば脂肪族グリコール、脂環式グリコール等や、これらの混合物が挙げられ、 10 具体的には、脂肪族グリコールとして、エチレングリコール、1、3ープロパンジオール、1、4ーブタンジオール、1、6ーヘキサンジオール、1、10ーデカンジオール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジェチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等が挙げられ、脂環式グリコールとして1、4ーシクロヘキサンジオール等が例示できる。

本発明に係るポリエステル系重合体の極限粘度(η) としては、約0.2~1.0 d l / g、好ましくは約0. 30~0.47 d l / g、更に好ましくは約0.35~ 0.45 d l / gを例示できる。極限粘度(η)が約0. 2 d l / g未満では、脆すぎて製膜するのが難しい傾向があり、極限粘度(η)が約1.0 d l / gを越えると 易突き破り性が低下し、被包装品が取り出しにくい傾向 がある。

本発明に係る(A)層及び(C)層にそれぞれ用いる オレフィン系重合体としては、特に制限はないが、エチ レン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘ キセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンから 選ばれたαーオレフィンの単独重合体もしくは共重合体 あるいはαーオレフィンとαーオレフィンに共重合可能 な前記以外のモノマーとの共重合体、例えばα-オレフ ィンと他のビニル系モノマーとの共重合体及びαーオレ 10 フィンと環状オレフィンとの共重合体から選ばれた少な くとも一つの重合体及びこれらの混合物を挙げることが できる。

5

具体的には、低密度、中密度、高密度ポリエチレン、 線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリ 15 エチレン (VLDPE)、ポリプロピレン、ポリー1-ブテン、ポリー1-ヘキセン、ポリー1-ペンテン、ポ リー1 - ヘプテン、ポリー1 - オクテン、ポリー4 - メ チルー1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、 エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ブテ 20 ン共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体 (EEA)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、 エチレンーアクリル酸共重合体(EAA)及びエチレン、プロピレン、プテンの少なくとも1種とビシクロ〔2,2,1〕ヘプトジエン誘導体、テトラシクロー3ードデセン誘導体、ヘキサシクロー4ーヘプタデセン誘導体、ペンタシクロー4ーへキサデセン誘導体、ペンタシクロー3ーペンタデセン誘導体、ヘプタシクロー4ーエイコセン誘導体、ハプタシクロー4ーエイコセン誘導体、ハプタシクロー4ーエイコセン誘導体、ハプタシクロー4ーエイコセン誘導体、ハプタシクロー4ーエイコセン誘導体、ハプタシクロー4ーエイコセン誘導体、バカロー5ーペンタドコセン誘導体並びにノルボルネン誘導体から選ばれた少なくとも1種との共重合体から選ばれる少なくとも1つの重合体およびこれらの上記ポリオレフィン系重合体の2種以上からなる混合物等が例示できる。

本発明に係る(C)層に用いるスチレン系重合体としては、特に制限されないが、スチレン系モノマーの単独 重合体もしくはスチレンを主成分とする2成分系重合体、 3成分系重合体、スチレン誘導体の重合体及びこれらの 混合物を挙げることができる。

具体的には、スチレン系モノマーの単独重合体である ホモポリスチレン、スチレンーブタジエン共重合体、ス 20 チレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリ ロニトリルーブタジエンの 3 成分共重合体、メチルスチ レン重合体、αーメチルスチレン重合体、ジクロリルス

15

20

チレン重合体及びこれらの上記スチレン系重合体の2種以上からなる混合物等を例示できる。

(C) 層にオレフィン系重合体を用いる場合、(A) 層及び(C) 層のそれぞれに用いるオレフィン系重合体 は同種のものであっても異種のものであってもよく、特に制限はない。

上記ポリオレフィン系重合体のうち、(A)層を構成 するポリエステル系重合体に配合されるポリオレフィン 系重合体としては、 2 軸延伸する場合、 界面剥離してボ イドが発生しがたい傾向を有するポリー4ーメチルー1 - ペンテン系重合体が好ましいものとして例示できる。 ポリオレフィン系重合体としてポリー4-メチルー1 - ペンテン系重合体を用いる場合、ポリー4 - メチルー 1-ペンテン系重合体としては、ポリー4-メチル-1 -ペンテン系重合体の単独重合体、もしくは4-メチル - 1 - ペンテンと他のα-オレフィン、例えばエチレン、 プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、 1-テトラデセン、1-オクタデセン等の炭素数2~2 0のα-オレフィンとの共重合体を例示でき、通常4-メチルー1-ペンテンを85モル%以上含む4-メチル - 1 - ペンテンを主体とした重合体がより好ましいもの として例示できる。

この際、ポリー4ーメチルー1ーペンテン系重合体は、特に制限はないが、メルトフローレート(MFR、加重:5kg、温度:260℃)が約0.5~200g/10minの範囲のものを例示できる。MFRが約0.5g/10min未満では溶融粘度が高くなり、ポリエステル系重合体との混合状態が著しく不均一になる傾向がある。また、MFRが約200g/10minを越えると溶融粘度が低くなる傾向があり、成形性、機械的強度が低下する傾向がある。

10 本発明に係る易突き破り性フィルムを構成する単層、 あるいは少なくとも2層からなる積層フィルムの(A) 層の組成物は、ポリエステル系重合体97~60重量% 程度にポリオレフィン系重合体3~40重量%程度から なる組成物を必須成分として含有する。

15

この際、ポリエステル系重合体が97重量%程度を越え、ポリオレフィン系重合体が3重量%程度未満になると、ポリエステル系重合体からなる領域とポリオレフィン系重合体からなる領域との界面が少なくなり、フィルムの強度が向上し、易突き破り性が低下する。また、ポリエステル系重合体が60重量%程度を越えると、ポリエステル系重合体が60重量%程度を越えると、ポリエステル系重合体が60重量%程度を越えると、ポリエステル系重合体からなる領域とポリオレフィン系重合体からなる領域とポリオレフィン系重合体からなる領域とポリオレフィン系重合体からなる領域とポリオレフィン系重合体からなる領域とポリオレフィン系重合体からなる領域とポリオレフィン系重合体からなる領域とポリオレフィン系重合体からなる領域とポリオレフィン系重合体

10

15

20

らなる領域との界面が多くなり、易突き破り性が向上し すぎ簡単に破れてしまい好ましくない。

斯かるポリエステル系重合体としては、ナフタレンー2,6-ジカルボン酸とエチレングリコールからなるポリエチレン-2,6-ナフタレート(PEN)が固くて脆く優れた易突き破り性を有する傾向があるものとして例示できる。

このようなポリエチレン-2, 6-ナフタレートとしては、例えば、極限粘度が0.35~0.45d1/gを例示できる。また、配合比率は、該ポリエステル系重合体90~80重量%程度、ポリオレフィン系重合体10~20重量%程度が好ましいが、特に制限はない。

この際、該ポリエチレンー 2、6 ーナフタレートと、ポリオレフィン系重合体からなる組成物を必須成分とする(A)層を含有する単層の易突き破り性フィルムの厚さは 1 0~5 0 μ m程度を好ましいものとして例示できる。また、2 層構成が、例えば(A)層/(B)層/(A)層もしくは(A)層/(B)層/(C)層の場合、1 5~7 0 μ m程度、5 層構成、例えば(A)層)の場合、1 5~7 0 μ m程度、5 層構成、例えば(A)層/(C)層/(B)層/(C)層/(B)層/(A)層の場合、1 5~1 0 0 1 0

本発明に係る易突き破り性フィルムが積層フィルムで ある場合、(B)層を構成する接着性樹脂としては、前 記(A)層及び(C)層のそれぞれに用いる重合体とし て例示したポリオレフィン系重合体と同様のポリオレフ ィン系重合体に、例えばマレイン酸、アクリル酸、メタ アクリル酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン 酸及び/又はそれらのエステル、酸無水物、金属塩等や それらの誘導体を共重合体、例えばグラフト共重合した 変性重合体からなる接着性樹脂を代表的なものとして例 示できる。上記以外の接着性樹脂としては、上記の変性 重合体と他の成分、例えば他のオレフィン系樹脂との混 合物、アイオノマー樹脂、エチレン-エチルアクリレー ト樹脂(EEA)、エチレン-ビニルアルコール共重合 体、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物等を挙げる ことができるが、特にこれらに限定されない。この際、 (B) 層が表面に現れる積層構成の場合、特に限定され ることではないが、できるだけブロッキングを起こしに くい接着性樹脂を用いることが望ましい。

本発明に係る(A)層を形成する必須成分である、ポリエステル系重合体にポリオレフィン系重合体を配合した組成物の調製方法は、特に制限なく、従来のポリプロピレン系組成物の調製に用いられる方法で行えばよい。

20

具体的には、例えばリボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、タンブラー等を用いて混合するブレンド法、ニーダー、バンバリミキサー、ロール等の混練法、1軸又は2軸押出機とダイスによりストランド状に押出し破断機等により適宜の長さのペレットに切断し、該ペレットを冷却する方法等が例示できるが特に制限はない。

また、本発明に係る(A)層、(B)層及び(C)層には、必要に応じて各種の添加剤、充填剤、その他の熱可塑性樹脂等を配合してもよい。例えば添加剤としては耐熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、核剤等を、充填剤としては炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、タルク、マイカ等を例示できる。その他の熱可塑性樹脂としては、例えばアイオノマー、熱可塑性エラストマー等を例示できるが、特に制限はなく、配合しなくても差し支えない。

本発明に係る易突き破り性フィルムの好ましい態様は、上記したポリエステル系重合体にポリオレフィン系重合体を配合した組成物を必須成分とする単層フィルム、ポリエステル系重合体にポリオレフィン系重合体を配合した組成物を必須成分とする(A)層と接着性樹脂を必須成分とする(B)層の少なくとも2層から構成される(A)層/(B)層の積層フィルムまたは(A)層をス

キン層、(B)層をコアー層とし構成される(A)層/ (B) 層/(A) 層の積層フィルム、及びポリエステル 系重合体にポリオレフィン系重合体を配合した組成物を 必須成分とする(A)層とポリオレフィン系重合体及び /又はポリスチレン系重合体を必須成分とする(C)層 が接着性樹脂を必須成分とする(B)層を介して少なく とも3層から構成される(A)層/(B)層/(C)層 の積層フィルム、又は(A)層をスキン層、(C)層を コアー層として、厚さ方向の層構成が(C)層を中心と して対称状態になるように積層する5層から構成される 10 (A) 層/(B) 層/(C) 層/(B) 層/(A) 層の 積層フィルムを例示できる。

更に、本発明に係る易突き破り性フィルムは、上記以外に (A) 層/(B) 層/(A) 層/(B) 層/(C) 層、 15 (A) 層/(B) 層/(C) 層/(B) 層/(C) 層 で もよい。

或いは、(A)層におけるポリエステル系重合体とポ リオレフィン系重合体との配合比率が異なる(A')層 を有する、例えば(A)層/(B)層/(A')層、

(A) 層/(B) 層/(A') 層/(B) 層/(C) 層 . 20 等の積層構成でもよい。

本発明に係る易突き破り性フィルムにおいて、(A)

10

15

層はフィルムに極めて優れた易突き破り性を付与するのに寄与する傾向があるが、2次加工等の際に引き裂けやすい傾向があり、注意が肝要である。一方、(C)層を有する積層フィルムの場合、(C)層は易突き破り性は劣るが2次加工等の際に引き裂けが発生せず、形態安定性、耐透湿性が優れている上に、更に(B)層を有することにより層間の積層強度も向上し一層用途が拡大する。

易突き破り性積層フィルムとしては、上記した(A)層/(B)層/(C)層、あるいは(A)層をスキン層、(C)層をコアー層として厚み方向の層構成が(C)層を中心とする対称状態の(A)層/(B)層/(C)層/(B)層/(A)層の層構成にすることにより易突き破り性、形態安定性、耐透湿性、耐カール性等が優れた易突き破り性積層フィルムを得ることができ望ましい。

本発明に係る易突き破り性フィルムは、例えば医薬品、食品等のPTP、ブリスターパック等の蓋材として好適に使用できるが、特に制限はなく蓋材以外の用途にも使用できる。

さらに、本発明に係る易突き破り性フィルムは、必要 20 ならば易突き破り性を阻害しない範囲内で、該易突き破 り性フィルムの(A)層及び/又は(B)層の表面、あ るいは(A)層と(B)層の層間に1種以上の樹脂から

10

15

なる適宜の層を積層してもよく、更に(C)層を有するときは(A)層及び/又は(C)層の表面、或いは(A)層と(B)層及び/又は(B)層と(C)層の層間に1種以上の樹脂からなる適宜の層を積層してもよい。前記に記載した適宜の層を構成する樹脂としては、特に制限はないが、(A)層、(B)層及び(C)層のいずれかと同種の樹脂又は異種の重合体でもよい。

更に、(A)層を構成する重合体の配合比率が本発明と異なる組成物、前記各層を構成する重合体を少なくとも2種用いた混合物又は前記各層を構成する重合体体の少なくともいずれかと、各層を構成しない異種の重合体(樹脂)との混合物であってもよく、特に制限にはない。これら以外のものであってものとして例示できるが、これら以外のものであっても易突き破り性及びその他の特性を阻害しないものであればよく、特に制限はない。

また、本発明に係る易突き破り性フィルムには、必要 20 ならば(A)層及び/又は(B)層、(C)層の表面に 印刷層を、または、特に防湿性、酸素バリヤー性が要求 される場合、(A)層、(B)層及び(C)層の少なく

15

ともいずれかの表面に、SiOx、Al2O3、MgO、Al等の無機化合物の蒸着層等を設けることができる。

さらに、蓋材として用いる場合、必要ならば(A)層、 (B) 層及び (C) 層の少なくともいずれかの表面に酢 酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、 塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹 脂、エチレン-酢酸ビニル系共重合体(EVA)、ポリ ビニルアルコール系樹脂(PVA)、ポリオレフィン系 樹脂、変性ポリオレフィン系樹脂、ウレタン系樹脂、ウ レタン変性ポリエステル系樹脂、一部ウレタン変性ポリ エステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、変性エーテル型 ポリエステル系樹脂等の群から選ばれる少なくとも 1 種 からなるヒートシール剤や、例えばクロロプレン系、ポ リイソブチレン系、ポリイソプレン系、ポリアクリル酸 エステル系、ポリビニルエーテル系、スチレンブタジエ ンゴム、ブチルゴム系等の群から選ばれる少なくとも 1 種からなる粘着剤等を積層してもよい。また、前記のヒ ートシール剤や粘着剤には必要によりイソシアネート系 等の硬化剤を併用してもよい。これらのヒートシール剤、 粘着剤は、上記以外の材質を用いてよいことは勿論で、 底材の材質に応じて適宜なものを使用すればよく、特に 制限はない。

20

ヒートシール剤及び粘着剤の形態は、特に制限はなく、 水系、溶剤系、ホットメルトタイプ、エマルジョンタイ プ等が使用できる。 積層方法として共押出法、押出しラ ミネート法、ドライラミネート法、グラビヤコート法、 ロールコート法等適宜な方法で積層でき、特に限定され ない。

本発明に係る易突き破り性フィルムが積層フィルムで ある場合、少なくとも(A)層、(B)層及び(C)層 からなる易突き破り性フィルムにおいて、積層する方法 としては、例えば(A)層/(B)層/(C)層となる ように共押出して積層する共押出法、(A)層又は(C) 層の表面に(B)層を押出製膜するか、若しくは(B) 層表面上に(C)層又は(A)層を押出製膜して、例え ば(A)層/(B)層/(C)層となるように積層する 押出ラミネート法、例えば(A)層、(B)層、(C) 層を接着剤を介して(A)層/(B)層/(C)層とな るように積層するドライラミネート法及び(A)層、 (B) 層、(C) 層の各フィルムを(A) 層/(B) 層 / (C)層となるように熱圧着して積層する熱圧着法等 が例示でき、特に制限はない。更に、少なくとも(A) 層及び(B)層からなる易突き破り性フィルムにおいて、 積層する方法としては、前記と同様の方法で積層する共

10

押出法、押出ラミネート法、ドライラミネート法、熱圧 着法等を例示でき、特に制限はない。

本発明に係る易突き破り性フィルムは、印刷性、ラミネート性等を向上させるために表面処理を行ってもよい。 表面処理の方法としては、特に制限はなく、コロナ放

電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理等が例示できる。本発明ではいずれの方法を用いてもよく特に限定しないが、該易突き破り性フィルムの製造過程の巻取り工程前に容易に実施可能であり、取り扱いが簡便であることから、コロナ放電処理が最も好ましい。

本発明に係る易突き破り性フィルムの製法は、溶融積層できるTダイ法によって行う前記の如き共押出法で製膜するのが好ましいが、特に限定されない。

具体例としては、先ず、(A)層を形成するポリエステル系重合体とポリオレフィン系重合体の組成物を必須成分とするペレットを、公知の乾燥機を用いて適宜な乾燥条件で水分含有量が100ppm程度以下、好ましくは50ppm程度以下に乾燥する。

- (A)層からなる単層フィルムの場合は、上記ペレッ 20 トを用いて通常のTダイ法で成形すればよく、特に制限 はない。
 - (C) 層を有する積層フィルムの場合は、共押出用 T

10

15

20

ヒートシール剤及び粘着剤の形態は、特に制限はなく、 水系、溶剤系、ホットメルトタイプ、エマルジョンタイ プ等が使用できる。 積層方法として共押出法、押出しラ ミネート法、ドライラミネート法、グラビヤコート法、 ロールコート法等適宜な方法で積層でき、特に限定され ない。

本発明に係る易突き破り性フィルムが積層フィルムで ある場合、少なくとも(A)層、(B)層及び(C)層 からなる易突き破り性フィルムにおいて、積層する方法 としては、例えば(A)層/(B)層/(C)層となる ように共押出して積層する共押出法、(A)層又は(C) 層の表面に(B)層を押出製膜するか、若しくは(B) 層表面上に(C)層又は(A)層を押出製膜して、例え ば(A)層/(B)層/(C)層となるように積層する 押出ラミネート法、例えば(A)層、(B)層、(C) 層を接着剤を介して(A)層/(B)層/(C)層とな るように積層するドライラミネート法及び(A)層、 (B) 層、(C) 層の各フィルムを(A) 層/(B) 層 / (C)層となるように熱圧着して積層する熱圧着法等 が例示でき、特に制限はない。更に、少なくとも(A) 層及び(B)層からなる易突き破り性フィルムにおいて、 積層する方法としては、前記と同様の方法で積層する共

10

15

押出法、押出ラミネート法、ドライラミネート法、熱圧 着法等を例示でき、特に制限はない。

本発明に係る易突き破り性フィルムは、印刷性、ラミネート性等を向上させるために表面処理を行ってもよい。

表面処理の方法としては、特に制限はなく、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理等が例示できる。本発明ではいずれの方法を用いてもよく特に限定しないが、該易突き破り性フィルムの製造過程の巻取り工程前に容易に実施可能であり、取り扱いが簡便であることから、コロナ放電処理が最も好ましい。

本発明に係る易突き破り性フィルムの製法は、溶融積層できるTダイ法によって行う前記の如き共押出法で製膜するのが好ましいが、特に限定されない。

具体例としては、先ず、(A)層を形成するポリエステル系重合体とポリオレフィン系重合体の組成物を必須成分とするペレットを、公知の乾燥機を用いて適宜な乾燥条件で水分含有量が100ppm程度以下、好ましくは50ppm程度以下に乾燥する。

- (A)層からなる単層フィルムの場合は、上記ペレッ 20 トを用いて通常のTダイ法で成形すればよく、特に制限 はない。
 - (C) 層を有する積層フィルムの場合は、共押出用 T

10

15

20

い。

ダイを共有連結した、例えば少なくとも独立した3台の 押出機の各ホッパーに、前記の(A)層を形成するポリ エステル系重合体とポリオレフィン系重合体からなる組 成物を必須成分とする乾燥ペレット、(C)層を形成す るポリオレフィン系重合体及び/又はポリスチレン系重 合体、並びに(B)層を形成する接着性樹脂を投入する。

投入された各樹脂(ペレットが好ましい)は、特に制限されないが、270~310℃に加熱された押出機で溶融押出され、冷却ロール、水中又は空冷で冷却固化され、例えば(A)層/(B)層/(C)層構成の易突き破り性積層フィルムが形成される。さらに、他の構成としては、独立した5台の押出機を用いて同様にして(A)層/(B)層/(C)層/(B)層/(C)層、又は(A)層/(B)層/(C)層、(A)層/(B)層/(C)層、の5層構成の易突き破り性積層フィルムを成形すればよ

更に、例えば(A)層/(B)層の構成のものや、
(A)層/(B)層/(A)層の3層構成のものも、前記と同様にして成形すればよく、このことについては制限はない。

本発明に係る易突き破り性フィルムは、単層フィルム

10

15

の場合にしろ、積層フィルムの場合にしろ、このままで よいが、必要に応じて、さらに前記で製膜される易突き 破り性フィルムを延伸してもよく、特に制限はない。

延伸する方法としては、前記の溶融押出し製膜に引き 続き連続して2軸に延伸できる逐次2軸延伸法を例示で きるが、特に制限はなく、1軸延伸、同時2軸延伸等で もよい。また、別工程で延伸してもよい。

延伸条件としては、特に制限はないが、縦延伸は加熱 遅駆動ロール(前)と加熱速駆動ロール(後)の回転速 度比によって、縦方向に加熱ロール表面温度80~14 0℃程度で、延伸倍率1.5~3.5倍程度延伸する条 件を例示できる。また、横延伸は、テンターを用いてフィルムの両端をクリップで把持して、横方向(軸方向) に、テンター内雰囲気温度90~160℃程度で3.0 ~5.0倍程度延伸することを例示できる。これ以外に も、環状ダイスを用いてチューブ状フィルムを製膜し、 チューブ延伸法で1軸または2軸に延伸してもよい。

また、本発明に係る易突き破り性フィルムは、必要に 応じて、延伸に引き続き熱固定してもよい。熱固定する 20 方法としては、一般にはテンターの後室で横延伸に引き 続き、延伸温度より高い温度で、幅方向に数%(0.5 ~2%程度)弛緩しながら、1.0~20秒程度熱固定

する方法を例示できるが、特に制限はない。

本発明に係る易突き破り性フィルムにおいて、フィルムの厚さは、特に制限はないが、ポリエステル系重合体とポリオレフィン系重合体の組成物を必須成分とする単層フィルムの場合、10~50μm程度を例示できる。10μm程度未満では、耐透湿性が低下しやすい傾向にあり、50μm程度を越えると易突き破り性が低下する傾向がある。

また、易突き破り性フィルムが、(A)層と接着性樹 10 脂を必須成分とする(B)層からなる、例えば(A)層 /(B)層の2層構成の場合、特に制限はないが、フィ ルム自身の厚さは10~50μm程度、(A)層の厚さ は5~25μm程度、(B)層の厚さは5~25μm程 度を例示できる。(A)層の厚さが5μm程度未満では、 製膜の際、破断する傾向が、25μm程度を越えると易 突き破り性が低下する傾向がある。

更に、(A) 層と(B) 層からなる、例えば(A) 層 /(B) 層/(A) 層、或いは(A) 層並びに(B) 層 及びポリオレフィン系重合体及び/又はポリスチレン系 重合体を必須成分とする(C) 層とからなる、例えば (A) 層/(B) 層/(C) 層等の3 層構成、或いは (A) 層/(B) 層/(C) 層/(B) 層/(A) 層等

の 5 層構成の場合、(A)層の厚さは、特に制限はないが、 $5\sim25\mu$ m程度を例示でき、 5μ m程度未満では、製膜の際、破断する傾向が、 25μ m程度を越えると易突き破り性が低下する傾向がある。また、(B)層とを接着であればよく、特に制限はないが、 5μ m程度と(C)層とを接着であればよく、特に制限はないが、 5μ m程度を例示できる。(C)層の厚さは、特に制度はないが、 $5\sim40\mu$ m程度を例示できる。 5μ m程度未満では、延伸後に巻き取る際に破断が多発する傾向がある。 40μ m程度を起えると易突き破り性が低下する傾向がある。 40μ m程度を起えると易突き破り性が低下する傾向がある。この際、フィルム自身の厚さは、特に制限はないが、3 層構成の場合 $25\sim115$ μ m程度を例示できる。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。但し、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

なお、本発明の下記実施例における各検査項目は下記 の方法により行った。

20 〔極限粘度(η)〕:ポリエステル系重合体をフェノールと1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(重量比=6:4)の混合溶媒に100℃、1時間で濃度0.2~1.

0 g/d l になるように溶解させ、ウベローデ型毛細管 粘度計を用いて 3 5 ℃で測定し、溶液粘度を 0 g/d! の値に外挿して得る。

[引張破壊強さ]: JIS K-7127号に準じて測定評価する。 [引張破壊伸び]: JIS K-7127号に準じて測定評価する。 [突き破り性]: 突き破り強度で示す。 突き破り強度は グンゼ式測定装置で測定評価する。

グンゼ式測定装置は、図1に示すように、積層フィルム(1)を2対の金属板(2)とゴム板(3)からなる固定具(4),(4),(4),(4)で固定した後、直径8mmの半円球(5)を有するプローブ(6)を積層フィルム(1)が突き破られるまで降下させて、積層フィルム(1)の突き破り強度を検出機(7)で測定する構成になっている。

〔透湿度〕: JIS K-9129号に準じて測定評価する。

- ・好ましい引張破壊強さとしては 1.0 kg/mm^2 以下、より 好ましくは $1.0 \sim 6.0 \text{ kg/mm}^2$;
 - ・好ましい引張破壊伸びとしては50%以下、より好ま しくは1.0~40%;
- ・好ましい突き破り強度としては3.0 kg以下、より20 好ましくは0.5~2.5 kg;
 - ・好ましい透湿度としては20g/m²/day以下をそれぞれ例示できる。

実施例1

上記で得たペレット(水分含有量50ppm)をスキ 10 ン層(A)、ポリエチレン系樹脂をマレイン酸で変性し て成る接着性樹脂を(B)層及び密度 0. 89 g/c m ³、MFR (190℃) 1. 0g/10minの超低密度 ポリエチレン(VLDPE)をコアー層(C)に用いた。 5層共押出用Tダイスに連結した独立した5台の押出 15 機の2台に(A)層となる前記記載のポリエチレン2, 6-ナフタレート (PEN) とポリー4-メチル-1-ペンテンとからなる組成物を、他の2台に(B)層(接 着層)となる接着性樹脂を、他の1台に(C)層(コア - 層)となる超低密度ポリエチレンを各々供給した。次 20 いで溶融共押出により積層した後、冷却ロールで急冷し て、(A)/(B)/(C)/(B)/(A)構成の積

20

層フィルムを得た。

引き続き、逐次2軸延伸機を用いて、第1段目で縦方向に表面温度135~145℃の加熱ロールを用い、1.8倍ロール延伸し、その後、第2段目で横方向にテンターを用い、テンター内雰囲気温度150~160℃で4.2倍延伸した。続いて、210℃の温度で幅方向に約2%弛緩しながら約3~20秒熱固定して、厚さ30μm [(A)/(B)/(C)/(B)/(A)=8/2/10/2/8μm]の易突き破り性積層フィルムを得た。該易突き破り性積層フィルムに、ポリエステル系樹脂から成るヒートシール剤を全面に8g/m²グラビアコートして蓋材を成形した。

また、厚さ 200μ mの塩化ビニル樹脂からなるシートを錠剤(直径約10mm、高さ5mmの円盤形)に合わせて真空成形して、底材を成型した。

該底材に、前記蓋材をシール温度140℃、シール圧 4kgf/cm²、シール時間1秒の条件でヒートシール を行い、PTPを得た。得られた易突き破り性積層フィ ルムを用いたPTPは、従来からPTPの蓋材として使 用されているアルミ箔に匹敵する易突き破り性を有して いた。

該易突き破り性積層フィルムの引張破壊強さ、引張破

壊伸び、突き破り強度、透湿度を表1に示した。 実施例2

(A)層、(B)層及び(C)層は実施例1と同じものを用いて(A)/(B)/(C)の3層構成となるように、各々独立した3台の押出機及びこれらに連結した3層共押出用Tダイを用いる以外は実施例1と同様にして、厚さ30μm [(A)/(B)/(C)=12/2/16μm]の易突き破り性積層フィルムを得た。該易突き破り性積層フィルムの引張破壊強さ、引張破壊伸び、突き破り強度、透湿度を表1に示した。

実施例3

実施例1におけるスキン層(A)のポリー4ーメチルー1ーペンテン及びコアー層(C)の超低密度ポリエチレンの代わりにポリプロピレン系共重合体(MFR=1 0g/10min、ASTM D-1238)を、接着層(B)がポリエチレン系重合体を無水マレイン酸で変性した接着性樹脂を用いる以外は実施例1と同様にしてPTPを得た。得られたPTPは良好な易突き破り性を有していた。該易突き破り性積層フィルムの引張破壊強さ、引張破壊伸び、突き破り強度、透湿度を表1に示した。

実施例4

実施例1におけるスキン層(A)に用いられているポリー4ーメチルー1ーペンテン及びコアー層(C)に用いられている超低密度ポリエチレンに代えて、エチレンとテトラシクロー3ードデセンとの共重合体(MFR=40g/10min、ASTM D-1238)を、着層(B)にポリエチレン系樹脂を無水マレイン酸でを増した接着性樹脂を用いる以外は実施例1と同様にしてPTPを得た。得られたPTPは良好な易突き破り性を有していた。該易突き破り性積層フィルムの引張破壊強さ、引張破壊伸び、突き破り強度、透湿度を表1に示した。

実施例5

10

15

実施例1におけるスキン層(A)のみを用いて、厚さ30μmの単層フィルムを溶融押出し製膜する以外は実施例1と同様にしてPTPを得た。得られたPTPは良好な易突き破り性を有していた。該易突き破り性フィルムの引張破壊強さ、引張破壊伸び、突き破り強度、透湿度を表1に示した。

実施例6

実施例 2 における (C)層を (A)層に代える以外は
 実施例 4 と同様にして、 (A) / (B) / (A) = 1 2
 /2/16=30μmの易突き破り性積層フィルムを得

た。該易突き破り性積層フィルムの引張破壊強さ、引張破壊伸び、突き破り強度、透湿度を表1に示した。 実施例7

実施例1において、縦方向の延伸倍率を2倍、横方向の延伸倍率を2倍にする以外は実施例1と同様にしてPTPを得た。得られたPTPは良好な易突き破り性を有していた。該易突き破り性積層フィルムの引張破壊強さ、引張破壊伸び、突き破り強度、透湿度を表1に示した。実施例8

10 実施例1におけるコア層(C)の超低密度ポリエチレン(VLDPE)の代わりにポリスチレン(ASTM D-1238で測定したMFR=7g/10min)を用いる以外は実施例1と同様にしてPTPを得た。得られたPTPは、良好な易突き破り性を有していた。該易突き破り性を有していた。該易突き破り強度及び透湿度を表1に示した。

実施例9

実施例1におけるコア層 (C)の超低密度ポリエチレン (VLDPE)の代わりにポリスチレン (ASTM D-1238で測定したMFR=7g/10min)50 1238で測定したMFR=10g/10min)50

重量%とからなる組成物を用いる以外は実施例1と同様にしてPTPを得た。得られたPTPは、良好な易突き破り性を有していた。該易突き破り性フィルムの引張破壊強度、引張破壊伸び、突き破り強度及び透湿度を表1に示した。

比較例1

5

スキン層(A)が、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸とエチレングリコールからなる極限粘度 0. 4 d l / gのポリエチレン-2, 6-ナフタレート(PEN)、(B)層がポリエチレン系樹脂をマレイン酸で変性した接着性樹脂、コアー層(C)が密度 0. 9 0 g / c m³、MFR(230℃)が1. 0 g / 1 0 m i n のポリプロピレンからなり、縦方向に3. 0 倍延伸、横方向に8. 0 倍延伸すること以外は実施例1と同様にして(A)/(B)/(C)/(B)/(A)構成の積層フィルムを得た。該積層フィルムの引張破壊強さ、引張破壊伸び、突き破り強度、透湿度を表1に示した。

比較例2

(A)層が、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸とエ
 チレングリコールからなる極限粘度0.4 d l / gのポリエチレン2,6-ナフタレート(PEN)、(B)層がポリエチレン系樹脂をマレイン酸で変性してなる接着

性樹脂、(C)層が密度 0. 8 9 g / c m³、M F R (2 3 0 ℃) が 3. 0 g / 1 0 m i n のポリプロピレンからなる (A) / (B) / (C) の 3 層構成の積層フィルムを得た。該積層フィルムの引張破壊強さ、引張破壊伸び、突き破り強度、透湿度を表 1 に示した。

表 1

		引張破壊強さ (kg/mm²)		引張破壊伸び (%)		突き破り強度 (kg)	透湿度 (g/m²/day)
		MD	TD	MD	TD		
10	実施例1	1.0	5. 0	1. 1	2. 5	0. 5	10. 3
	実施例2	3. 0	5. 5	1.5	3. 5	1.0	11.4
	実施例3	1. 2	5. 2	1. 2	2. 9	0.8	8. 2
	実施例4	1.8	5. 6	1.0	2. 3	0. 8	5. 0
	実施例5	1.0	4.2	1.8	3. 9	1. 2	15. 6
	実施例 6	1.1	1. 3	1.5	1.5	0.4	11. 2
15	実施例7	1.1	1. 2	1. 1	1. 3	0.6	10. 9
	実施例8	1.1	1. 2	1.0	1. 2	0.5	18. 9
	実施例 9	2. 2	3. 0	1. 5	2. 2	1.0	14. 3
	比較例1	35.0	110.0	29. 0	27. 0	21. 4	11.5
	比較例2	30. 4	98.0	33. 2	25.8	18. 9	12. 1_

20

表1から明らかなように、実施例1~9で得られる易 突き破り性フィルムは、(A)層にポリオレフィン系重

10

15

合体を含有しない比較例 1、 2から得られる積層フィルムよりも引張破壊強さ、引張破壊伸びが低く、突き破り強度が低い手頃な値を示すものである。 従って、 実施例 1~ 9 から得られる本発明のフィルムは極めて優れた易突き破り性を有するものである。

本発明に係る易突き破り性フィルムは、突き破ることが極めて容易なものであり、かかるフィルムが、例えば 医薬品等のPTPの蓋材として使用される場合、錠剤等 の取り出しが容易で、しかも透湿度も低いので内容品の 変質も防止できるという格別の効果を奏し、また焼却処 理に際しても、燃焼カロリーが低いため焼却炉を傷める ような問題もない。

さらに、本発明に係る易突き破り性フィルムは、無機フィラー等を多量に配合して、易突き破り性を付与させた従来技術にかかるフィルムのように、突き破った際、無機フィラーが飛散し、被包装物例えば医薬品に混ざったり、付着することもなく衛生性が優れたものである。

請求の範囲

- 1. ポリエステル系重合体 9 7 ~ 6 0 重量%程度、ポリオレフィン系重合体 3 ~ 4 0 重量%程度からなる組成物を必須成分とする易突き破り性フィルム。
- 5 2. ポリエステル系重合体 9 7~6 0 重量%程度、ポリオレフィン系重合体 3~4 0 重量%程度からなる組成物を必須成分とする易突き破り性フィルムを一方または両方の外層とする易突き破り性フィルム。
- 3. ポリエステル系重合体 9 7~6 0 重量%程度、ポリオレフィン系重合体 3~4 0 重量%程度からなる組成物を必須成分とする(A)層、接着性樹脂を必須成分とする(B)層、ポリオレフィン系重合体及び/又はポリスチレン系重合体を必須成分とする(C)層がこの順序に積層されてなる少なくとも3層を基本構成とする易突き破り性フィルム。
 - 4. (A) 層/(B) 層の2層構成もしくは (A) 層/(B) 層/(A) 層の3層構成を有する請求 項2に記載の易突き破り性フィルム。
 - 5. (A) 層/(B) 層/(C) 層の3層構成
 20 もしくは(A) 層/(B) 層/(C) 層/(B) 層/
 (A) 層の5層構成を有する請求項3に記載の易突き破り性フィルム。

- 6. ポリエステル系重合体が、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸及び脂環式ジカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸成分と、脂肪族グリコールおよび脂環式グリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種のジオール成分とを重縮合してなる重合体である請求項1~5のいずれかに記載の易突き破り性フィルム。
- 7. ポリエステル系重合体の極限粘度(η)が 約0.2~1.0dl/gである請求項1~6のいずれ10 かに記載の易突き破り性フィルム。
- 8. ポリオレフィン系重合体がエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンから選ばれたα-オレフィンの単独重合体もしくは共重合体、α-オレフィンと前記以外のモノマーとの共重合体及びα-オレフィンと環状オレフィンとの共重合体から選ばれた少なくとも1つの重合体である請求項1~7のいずれかに記載の易突き破り性フィルム。
- 9. ポリオレフィン系重合体が低密度、中密度、 20 高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン(LLD PE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、ポリプロピレン、ポリー1-ブテン、ポリー1-ヘキセン、ポ

リー1ーペンテン、ポリー1ーオクテン、ポリー4ーメ チルー1-ペンテン、エチレンープロピレン共重合体、 エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ブテ ン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体 (EEA)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、 5 エチレン-アクリル酸共重合体(EAA)及びエチレン、 プロピレン、ブテンの少なくとも1種とビシクロ〔2, 2. 1] ヘプトジエン誘導体、テトラシクロー3ードデ セン誘導体、ヘキサシクロー4-ヘプタデセン誘導体、 オクタシクロー5ードコセン誘導体、ペンタシクロー4 10 - ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロー3 - ペンタデセ ン誘導体、ヘプタシクロー4-エイコセン誘導体、ノナ シクロー5ーペンタドコセン誘導体並びにノルボルネン 誘導体から選ばれた少なくとも1種との共重合体から選 ばれる少なくとも1つの重合体である請求項1~8のい 15 ずれかに記載の易突き破り性フィルム。

10. ポリスチレン系重合体がスチレン系モノマーの単独重合体もしくはスチレンを主成分とする2成分系又は3成分系共重合体及びスチレン誘導体の重合体から選ばれた少なくとも1つの重合体である請求項3に記載の易突き破り性フィルム。

11. ポリスチレン系重合体がスチレン系モノ

マーの単独重合体であるホモポリスチレン、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーブタジエンの3成分共重合体、メチルスチレン重合体、αーメチルスチレン重合体並びにジクロリルスチレン重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である請求項10に記載の易突き破り性フィルム。

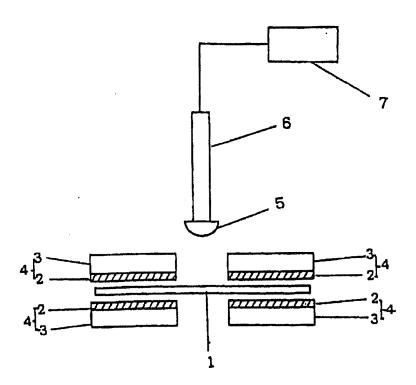
12. プレススルーパック、ブリスターパック の蓋材として使用される請求項1~11のいずれかに記 載の易突き破り性フィルム。

15

5

1 / 1

F i g. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03812

A. CLAS	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C16 C08J5/18, C08L67/02, C	08L23/02, B32B27/36,	B32B27/32,						
B32B27/30 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC									
B. FIELDS SEARCHED									
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. C1 ⁶ C08J5/18, C08L67/02, C08L23/02, B32B27/36, B32B27/32, B32B27/30									
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1970 - 1997 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997									
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)									
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT								
Category*	Citation of document, with indication, where app		Relevant to claim No.						
X	JP, 6-220220, A (Daicel Cher Ltd.), August 9, 1994 (09. 08. 94) Claim 14; column 7, lines 2 lines 25 to 30; column 25, column 25, line 42 to colum & EP, 644226, A & WO, 94114 JP, 62-222831, A (Toray Ind September 30, 1987 (30. 09. Claim; page 2, upper right 16; page 5, lower left colu (Family: none)	1 - 12							
Forth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.							
 Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance: "E" earlier document but published on or after the international filing date to be of particular relevance; "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search April 14, 1997 (14.04.97) 									
		Athi1-65							
1	mailing address of the ISA/	Authorized officer							
Facsimile N	anese Patent Office	Telephone No.							

国際調査報告

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1° C08J5/18, C08L67/02, C08L23/02, B32B27/36, B32B27/32, B32B27/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1⁶ C08J5/18, C08L67/02, C08L23/02, B32B27/36 B32B27/32, B32B27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1970-1997年

日本国公開実用新案公報

1971-1997年

日本国登録実用新案公報

1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献							
引用文献の	ことはのうれでは大阪	関連する					
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号					
X	JP, 6-220220, A (ダイセル化学工業株式会社) 9. 8月. 1994 (0	$1 - 1 \ 2$					
	9.08.94)請求項14、第7欄第21~35行、第24欄第25~30行、第						
	25欄第28~36行、第25欄第42~第26欄第10行&EP644226,A						
	&WO9411420, A						
X	JP, 62-222831, A (東レ株式会社) 30. 9月. 1987 (30. 09	1, 2, 6-9					
	87) 特許請求の範囲、第2頁右上欄第5~16行、第5頁左下欄第4~5行(フ						
	アミリーなし)						
	·						

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

####